

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Christian MARZOLIN, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/FR99/01375

INTERNATIONAL FILING DATE: 10 June 1999

FOR: SUBSTRATE WITH A PHOTOCATALYTIC COATING

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119  
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**Assistant Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231


Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<b><u>COUNTRY</u></b>	<b><u>APPLICATION NO.</u></b>	<b><u>DAY/MONTH/YEAR</u></b>
FRANCE	98/07276	10 JUNE 1998

A certified copy of the corresponding Convention application(s) was submitted to the International Bureau in PCT Application No. **PCT/FR99/01375**.

Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.

  
C. Irvin McClelland  
Attorney of Record  
Registration No. 21,124  
Surinder Sachar  
Registration No. 34,423

**22850**

(703) 413-3000  
Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 1/97)



FR 99/01375



S

REC'D 30 JUN 1999

WIPO

PCT

# BREVET D'INVENTION

**CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION**

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le **15 JUIN 1999**

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

### DOCUMENT DE PRIORITÉ

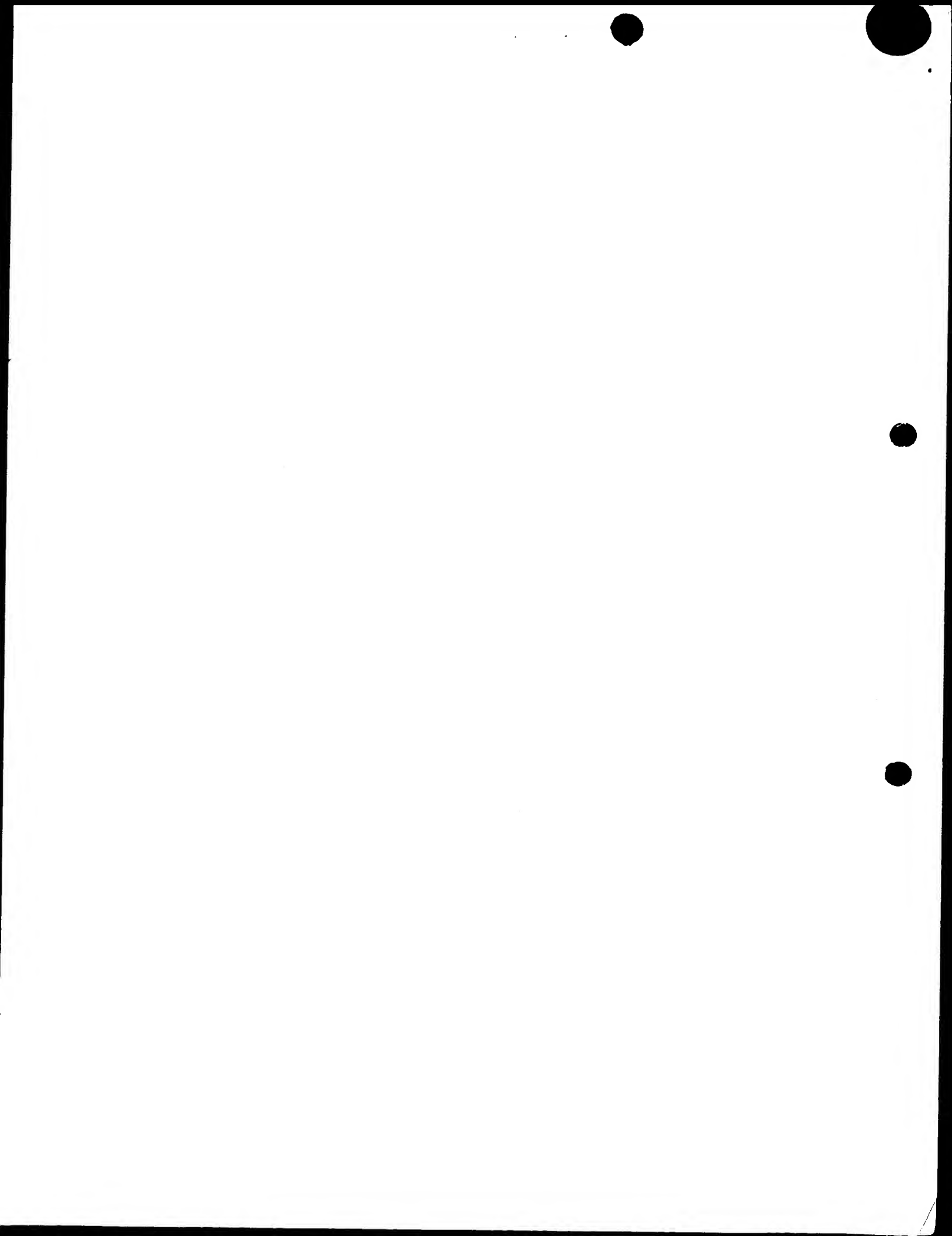
PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA REGLE  
17.1.a) OU b)

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

**SIEGE**

26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS Cédex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04  
Télécopie : 01 42 93 59 30



INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

## REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

Réservé à l'INPI

DATE DE REMISE DES PIÈCES

10 JUN 1998

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

98 07276 -

DÉPARTEMENT DE DÉPÔT

DATE DE DÉPÔT

10 JUIN 1998

2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle

☒ brevet d'invention☐ demande divisionnaire☐ certificat d'utilité☐ transformation d'une demande  
de brevet européen

demande initiale

☒ brevet d'invention☐ certificat d'utilité n°

date

Établissement du rapport de recherche

☐ différé☒ immédiat

Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance

☐ oui☒ non

Titre de l'invention (200 caractères maximum)

SUBSTRAT A REVETEMENT PHOTOCATALYTIQUE

3 DEMANDEUR (S)

n° SIREN

code APE-NAF

Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination

ISOVER SAINT-GOBAIN

Forme juridique

Société Anonyme

Nationalité (s)

FRANCAISE

Adresse (s) complète (s)

18, avenue d'Alsace  
92400 COURBEVOIE

Pays

FRANCE

En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre ☐

4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs

☐ oui☒ non

Si la réponse est non, fournir une désignation séparée

5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES

☐ requise pour la 1ère fois☐ requise antérieurement au dépôt ; joindre copie de la décision d'admission

6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE

pays d'origine

numéro

date de dépôt

nature de la demande

7 DIVISIONS

SAINT-GOBAIN RECHERCHE

date

n°

date

8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE

(nom et prénom) 39, Quai Lucien LeFranc, B.P. 135

93303 AUBERVILLIERS CEDIX

T : 01.48.39.58.00

Véronique RENOUS CHAN

SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION

SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI



**SUBSTRAT A REVETEMENT PHOTOCATALYTIQUE**

La présente invention concerne des substrats munis d'un revêtement photocatalytique, le procédé d'obtention d'un tel revêtement et ses différentes applications.

Elle concerne plus particulièrement les revêtements comprenant des matériaux semi-conducteurs à base d'oxyde métallique, notamment d'oxyde de titane, qui sont aptes, sous l'effet d'un rayonnement de longueur d'onde adéquate, à initier des réactions radicalaires provoquant l'oxydation de produits organiques. Ces revêtements permettent ainsi de conférer de nouvelles fonctionnalités aux matériaux qu'ils recouvrent, notamment des propriétés anti-salissures, fongicides, bactéricides, algicides, anti-odeur, éventuellement combinées à des propriétés hydrophiles, anti-buée ...

Des substrats très divers ont jusque-là été envisagés, notamment des matériaux de construction utilisés dans le domaine du bâtiment ou des véhicules (vitrages, matériaux de façade, de bardage ou de toiture, ...) ou des matériaux utilisés dans des procédés d'épuration.

Il est ainsi connu des demandes de brevet internationales WO97/10186 et WO97/10185 des revêtements contenant du  $\text{TiO}_2$  cristallisé anatase à propriétés photocatalytiques, revêtements obtenus à partir de la décomposition thermique de précurseurs organo-métalliques appropriés et/ou à partir de particules de  $\text{TiO}_2$  « pré-cristallisées », et notamment adaptés au dépôt en couche mince sur du verre pour préserver sa qualité optique.

Il est également connu de la demande de brevet EP-A-0 306 301, l'utilisation de  $\text{TiO}_2$  photocatalytique sur des matériaux fibreux utilisés pour purifier l'air, le dépôt du  $\text{TiO}_2$  s'effectuant par un procédé de type sol-gel.

5 L'invention a alors pour but l'amélioration de ces revêtements photocatalytiques, visant notamment à leur assurer une meilleure tenue sur tout type de substrat, et notamment une meilleure adhérence et une meilleure durabilité, tout particulièrement sur des substrats présentant des caractéristiques de porosité ou de rugosité de surface.

10 L'invention a tout d'abord pour objet un substrat comprenant un matériau fibreux et muni sur au moins une partie de sa surface et/ou dans son épaisseur d'un revêtement à propriétés photocatalytiques comprenant un matériau semi-conducteur à propriétés photocatalytiques du type oxyde ou sulfure associé à un promoteur d'adhérence audit  
15 matériau fibreux.

Le matériau semi-conducteur « actif » vis-à-vis de la photocatalyse peut être selon l'invention à base d'oxyde métallique au moins partiellement cristallisé, par exemple de l'oxyde de zinc, de l'oxyde d'étain, de l'oxyde de tungstène. L'exemple préféré selon l'invention concerne  
20 l'oxyde de titane au moins partiellement cristallisé sous forme anatase, qui est la phase cristalline qui confère au  $\text{TiO}_2$  ses propriétés photocatalytiques. Il peut aussi s'agir de semi-conducteurs appartenant à la famille des sulfures, également au moins partiellement cristallisés, come le sulfure de zinc ou de bore. (Dans la suite du texte, pour plus de  
25 simplicité, on mentionnera l'oxyde de titane, étant entendu que les indications données seront tout aussi valables pour les autres matériaux semi-conducteurs cités plus haut).

On comprend par « matériau fibreux » au sens de l'invention tout matériau contenant des fibres, notamment minérales, plus  
30 particulièrement des fibres agencées en laine minérale de verre ou de roche, du type de celles utilisées dans l'isolation thermique/phonique ou pour constituer des substrats de culture hors-sol. Ce terme de « matériau



fibreux » inclut également les fibres/filaments agencés en fils, du type des fils utilisés dans le renforcement, notamment en verre.

Ces matériaux fibreux de base sont ensuite incorporés dans un « substrat » au sens de l'invention, sous diverses formes : il peut s'agir de feutres, mats, voiles, « coquilles » destinées à l'isolation de conduits, en 5 laine minérale, des fils textiles assemblés en tissus, ou voile de non-tissé, en substrats de type papetier ...

Un revêtement photocatalytique permet de conférer à ces substrats connus de nouvelles fonctionnalités très intéressantes. Ainsi, les 10 feutres/mats de laine minérale utilisés principalement dans l'isolation peuvent n'être traités que superficiellement, que sur l'une de leurs faces par exemple, ou sur chacune de leurs faces, et acquérir une fonction anti-salissure/anti-odeur sur au moins une de leurs faces traitées (la face visible et/ou la face cachée), dans des structures de faux-plafonds de 15 bâtiments, dans des écrans acoustiques en bordure de routes ou de voies ferrées ..., la condition posée était que le revêtement photocatalytique soit accessible à une source lumineuse, naturelle ou artificielle. Toujours dans le domaine de l'isolation, les « coquilles » précitées peuvent aussi être traitées côté intérieur et/ou extérieur ou sur toute leur épaisseur par 20 exemple, pour leur conférer une fonction anti-salissure et/ou bactéricide, fongicide. Sous forme de mats ou de coquilles, les substrats traités selon l'invention peuvent avantageusement être disposés autour des gaines d'évacuation, dans tout système de ventilation ou de climatisation, mais aussi en étant disposés à l'intérieur de ces conduits, ces dispositifs étant 25 de véritables nids à bactéries, la condition étant qu'il faut prévoir des moyens pour que le revêtement photocatalytique soit exposé à suffisamment de rayons ultraviolets pour être efficace : en face externe, visible, l'éclairage naturel peut suffire. Sinon, il faut associer aux substrats les moyens d'éclairage artificiels du type lampes à halogènes ou 30 tubes fluorescents.

Une autre application concerne tous les systèmes de réflexion et/ou de diffusion de lumière naturelle ou provenant de moyens d'éclairage

artificiels, comme des abat-jours, des rideaux, quand le substrat est par exemple sous forme de voile.

L'autre grande application, à part l'isolation thermique ou phonique, des substrats traités selon l'invention concerne la filtration ou l'épuration  
5 de fluides.

Il peut s'agir de tout filtre utilisé dans la filtration de gaz, notamment de l'air, de type voile ou filtre papetier, utilisé par exemple dans les systèmes de ventilation/climatisation d'habitacles évoqués plus haut, ou de locaux industriels, de véhicules ou de salles de laboratoire à  
10 taux de poussières contrôlé, du type salle « blanche ».

Le terme de « filtre » recouvre au sens de l'invention deux notions, à la fois la notion d'une véritable filtration où l'on sépare mécaniquement des particules de leur gaz porteur, et la notion de diffuseur, notamment de diffuseur anti-odeur, où le gaz à traiter n'est pas nécessairement contraint  
15 de passer à travers le substrat photocatalytique, où il peut notamment simplement être mis en contact avec celui-ci sans retenir les particules en suspension.

On peut citer beaucoup d'autres applications aux « filtres » pour gaz selon l'invention : ils peuvent aussi être utilisés pour épurer tout type  
20 d'effluents gazeux industriels, ou toute atmosphère d'un local, d'un lieu public donné (en tant que diffuseur anti-odeur dans le métro par exemple). Ils peuvent notamment permettre de réduire le taux de « VOC » (composés organiques volatils) d'un courant gazeux, d'une atmosphère donnés.

25 Les filtres, traités en surface ou dans leur épaisseur peuvent devenir beaucoup plus efficaces, et beaucoup plus durables : en effet, le traitement selon l'invention leur donne la capacité non seulement d'éliminer les micro-organismes, mais aussi de dégrader les résidus organiques du type graisses qui constituent généralement pour une bonne  
30 part les particules qui viennent colmater progressivement le filtre. Avec l'invention, ces filtres ont donc une durée de vie plus longue. Ils ont en outre une fonction anti-odeur.

Il peut aussi s'agir de filtres pour des liquides.

Les filtres pour liquide selon l'invention ont de nombreuses applications : ils peuvent être utilisés pour le recyclage d'eaux usées, le recyclage de l'eau des systèmes d'irrigation de substrats de culture hors-  
5 sol (pour désinfecter l'eau). Ils peuvent aussi remplir une fonction de dépollution, dépollution des sols notamment, ou une fonction de retraitement/dépollution d'effluents liquides industriels.

On a vu l'intérêt de traiter selon l'invention tous ces substrats fibreux. Cependant, les munir d'un revêtement photocatalytique n'était  
10 pas au premier abord très facile. En effet, se posaient la question du mode de dépôt du revêtement sur un substrat généralement non lisse, non plan, de type rugueux, poreux, et celle de la durabilité de ce revêtement.

La solution de l'invention a consisté à moduler la façon dont on l'appliquait sur le substrat, à savoir superficiellement ou dans son  
15 épaisseur, selon les applications visées en fonction des besoins, et d'assurer la solidarisation du  $\text{TiO}_2$  anatase du revêtement, celui qui possède les performances photocatalytiques, au matériau fibreux par l'intermédiaire d'un promoteur d'adhérence approprié. Ce dernier peut ainsi servir de « matrice » aux éléments « actifs » du revêtement vis-à-vis  
20 du phénomène de photocatalyse.

Selon une première variante, l'oxyde de titane est déjà pré-cristallisé au moins partiellement sous forme anatase quand il est incorporé au revêtement, avant d'être déposé sur le substrat. Il peut être introduit dans le revêtement sous forme de particules cristallines en suspension  
25 colloïdale, ou sous forme de poudre sèche, constituée de particules éventuellement plus ou moins agglomérées entre elles. Cette variante présente l'avantage de ne pas imposer un traitement thermique spécifique élevé au revêtement/substrat sur lequel il est déposé (le  $\text{TiO}_2$  cristallise sous forme anatase généralement autour de  $400^\circ\text{C}$ ).

30 Selon une seconde variante (qui peut être combinée avec la première), l'oxyde de titane provient de la décomposition thermique de précurseurs, notamment du type organo-métallique ou halogénure

métallique, au sein du revêtement. On peut ainsi fabriquer « in-situ », le  $\text{TiO}_2$  cristallisé anatase dans le revêtement une fois appliqué au substrat, en prévoyant un traitement thermique adhoc, qui doit cependant être compatible avec le substrat et le promoteur d'adhérence choisis.

- 5           En ce qui concerne le promoteur d'adhérence, celui-ci peut être mono-ou multi-composants, son ou ses composants pouvant être organique(s), minéral(aux) ou « hybrides » organo-minéral(aux).

10           Il peut ainsi comprendre un composant silicié, sous forme moléculaire ou sous forme polymérique, du type silane, silicone ou siloxane par exemple. Ces composants présentent en effet une bonne affinité avec la plupart des fibres minérales, verre, roche ou même céramique intéressant l'invention. On peut même, dans certains cas, parler d'une sorte de greffage du  $\text{TiO}_2$  cristallisé aux fibres minérales par ce type de composant.

- 15           Le promoteur d'adhérence peut aussi comprendre un ou plusieurs polymères de type organiques. En fait, deux cas de figure se présentent : on peut choisir des polymères organiques standards, par exemple du type acrylique, phénol-formol ... Dans ce cas, ce composant risque d'être dégradé progressivement par photocatalyse par le  $\text{TiO}_2$ , au moins dans les
- 20           zones (superficielles) du substrat susceptible d'être exposées aux rayons ultraviolets. Cependant, le processus peut en fait s'avérer avantageux dans certaines applications, en « libérant », relarguant ainsi progressivement du  $\text{TiO}_2$  actif. Mais on peut préférer éviter ou ralentir au maximum cette dégradation, en choisissant des polymères appropriés,
- 25           généralement des polymères fluorés résistant bien à des attaques photocatalytiques, par exemple du type polymère acrylique fluoré, du type polytétrafluoroéthylène (P.T.F.E.), polyfluorure de vinylidène (P.V.D.F.), copolymères tétrafluoroéthylène-éthylène (E.T.C.E.), etc...

- 30           Le promoteur d'adhérence peut aussi comporter au moins un oxyde métallique du type  $\text{TiO}_2$  ou  $\text{SiO}_2$  provenant de la composition thermique de précurseurs du type siliciés, organo-métallique ou halogénure métallique au sein du revêtement. Dans ce cas, le composant  $\text{TiO}_2$  ou  $\text{SiO}_2$  se trouve

généré in-situ dans le revêtement, notamment une fois appliqué au substrat, par un traitement thermique approprié compatible avec le substrat. Dans le cas du  $\text{TiO}_2$ , il n'est cependant pas nécessaire d'envisager des températures très élevées nécessaires à une cristallisation anatase, si l'on recherche uniquement une fonction de promoteur d'adhérence : il peut parfaitement être amorphe ou partiellement cristallisé sous différentes formes cristallines, tout comme le  $\text{SiO}_2$ . On peut ainsi avoir un revêtement du type matrice d'oxyde métallique amorphe venant fixer les particules « actives » d'oxyde photocatalytique cristallisé.

Le promoteur d'adhérence peut aussi comporter au moins un composant minéral, choisi parmi les phosphates d'aluminium et les aluminosilicates de potassium ou de calcium.

Un mode de réalisation de l'invention consiste à ce que au moins un des deux éléments essentiels du revêtement, à savoir d'une part les éléments « actifs », (vis-à-vis de la photocatalyse) et d'autre part le promoteur d'adhérence, fasse partie du liant permettant la cohésion intrinsèque du matériau fibreux.

En effet, s'il s'agit de laine minérale, verre ou roche, du type isolation, telle que celle produite par ISOVER SAINT-GOBAIN, celle-ci est dans de nombreuses applications munie d'un liant désigné sous le nom d'encollage généralement et appliqué généralement en phase liquide par pulvérisation sous les organes de fibrage. Le solvant/dispersant est généralement aqueux, il s'évapore au contact ou à proximité des fibres chaudes. Les agents de collage des fibres entre elles, généralement du type résine par exemple phénolique telle que des polymères urée-phénol-formaldéhyde durcissent à chaud. Une possibilité consiste alors à ajouter au milieu aqueux de l'encollage le promoteur d'adhérence et les éléments « actifs », ou même à utiliser/adapter les composants de l'encollage pour leur faire jouer simultanément le rôle de liant des fibres entre elles et de promoteur d'adhérence fibres/éléments « actifs ».

Pour plus de détails sur des compositions d'encollage type et leur mode d'application sur les fibres, on peut avantageusement se reporter, notamment aux brevets EP-148 050, EP-246 952, EP-305 249, EP-369 848, EP-403 347, EP-480 778, EP-512 908. Il est cependant à noter que  
5 dans des applications particulières, la laine minérale peut être dépourvue de liant, par exemple celle constituée de fibres relativement fines utilisées pour réaliser des filtres papetiers, telles que décrites par exemple dans les brevets EP-0 267 092 et EP-0 430 770, ou des feutres aiguilletés.

S'il s'agit plutôt d'un matériau fibreux de type fils de renforcement,  
10 fils textile, notamment tel que celui fabriqué par VETROTEX, la cohérence des fils issus de l'assemblage de filaments unitaires sous filière est généralement assurée par application d'un liant désigné généralement sous le terme de composition d'ensimage. Là-encore, il est appliqué en phase liquide et comprend un ou plusieurs agents « collants » des  
15 fibres/filament. On peut donc choisir d'ajouter au milieu liquide les éléments « actifs » et/ou le promoteur d'adhérence selon l'invention, ou encore adapter sa composition pour lui faire jouer à la fois le rôle de liant inter-filament et de promoteur d'adhérence fils/éléments « actifs ».

Pour plus de détails sur des compositions d'ensimage, on peut  
20 avantageusement se reporter, notamment, aux brevets EP-243 275, EP-394 090, EP-635 462, EP-657 396, EP-657 395, EP-678 485, EP-761 619, WO-98/18737.

Comme évoqué plus haut, le matériau fibreux selon l'invention peut donc être agencé sous forme de voile (de parement par exemple), de feutre,  
25 de papier, de formes géométriques diverses (feuilles type papier plan ou plissé par exemple, panneau, « coquille » cylindrique creuse, voile tissé ou non tissé ...). Le matériau fibreux peut aussi être en vrac, sous forme de bourre ou de flocons calibrés ou non.

Avantageusement, le revêtement photocatalytique de l'invention est  
30 appliqué au matériau fibreux de façon à ce qu'au moins une partie des « fibres » dudit matériau (incluant les notions de fibres, de filaments, de

fil) soit gainée par le revêtement sur une épaisseur d'au moins 5 nm, notamment sur une épaisseur de l'ordre de 30 à 50 nm.

5 Ce gainage assure une efficacité maximale au revêtement, son activité photocatalytique étant d'autant plus grande qu'il se trouve réparti sur une surface spécifique importante. L'épaisseur préférée tient compte de la taille moyenne la plus communément trouvée des cristallites de  $\text{TiO}_2$  anatase.

L'invention a également pour objet les procédés de fabrication des substrats définis plus haut.

10 Selon une première variante, on dépose le revêtement photocatalytique, en phase liquide, sur la ligne de production même du matériau fibreux. L'intérêt de cette variante réside dans le fait que l'on peut traiter le matériau fibreux encore semi-fini, et exploiter au mieux la température à laquelle il se trouve par exemple, d'où un gain en termes de  
15 temps et de coût de production. Ainsi, un premier mode de réalisation consiste à faire un dépôt « à chaud » du revêtement, entre les organes de fibrage et les organes de réception des fibres. Les organes de fibrage peuvent consister en des assiettes de centrifugation de verre dits « organes de centrifugation interne », comme cela est par exemple décrit dans les  
20 brevets EP-O 189 534 et EP-O 519 797, permettant de fibrer de la laine minérale de type verre, ou des organes de fibrage par centrifugation dite externe à l'aide d'une succession de roues de centrifugation, comme cela est par exemple décrit dans les brevets EP-O 465 310 ou EP-O 439 385 et permettant d'obtenir de la laine minérale de type roche, basalte. Il peut  
25 aussi s'agir d'organes de fibrage par étirage mécanique pour obtenir des fils de verre de renforcement, par étirage pneumatique ou par étirage à la vapeur, selon des procédés bien connus de l'homme de l'art. On utilise ainsi le fait que les fibres sont encore à une température relativement élevée, en appliquant le revêtement généralement en solution/dispersion  
30 dans un solvant par exemple aqueux s'évaporant au contact ou à proximité des fibres. Le chaleur peut aussi permettre à durcir le ou les composants du promoteur d'adhérence s'ils sont du type résine, ou de les

décomposer thermiquement s'ils sont du type précurseur silicié ou précurseur métallique mentionné plus haut.

Comme mentionné plus haut, le revêtement en phase liquide peut être appliqué en même temps qu'un éventuel « liant » du type composition d'encollage ou d'ensimage, ou même en faire partie. On peut aussi préférer  
5 de l'appliquer au matériau fibreux avant ou après ledit « liant ».

Selon un second mode de réalisation de cette première variante, on peut déposer le revêtement photocatalytique toujours généralement en phase liquide « après » les organes de réception recueillant les  
10 fibres/filaments, fils issu(e)s des organes de fibrage, et notamment avant ou pendant le traitement thermique post-fibrage du matériau fibreux. Ainsi, pour la laine minérale de type isolation, les organes de réception sont généralement constitués par un tapis convoyeur aspirant, rassemblant la laine minérale et la faisant passer dans une étuve de  
15 conformation. Il peut être judicieux d'appliquer le revêtement entre les deux organes (fibrage/réception), par exemple superficiellement, et d'utiliser la chaleur de l'étuve pour durcir, achever le revêtement si nécessaire.

De même, dans le domaine du verre de renforcement, les fils sont  
20 étirés et enroulés sous forme de bobines, ou coupés sous filière après avoir été ensimés de façon appropriée, puis généralement séchés dans des enceintes chauffées, avant d'être transformés et/ou utilisés.

Selon une seconde variante, on dépose le revêtement photocatalytique en phase liquide sur le matériau fibreux fini, en reprise.  
25 Il s'agit alors là plutôt d'un traitement à « froid », nécessitant un traitement thermique post-dépôt pour évaporer le solvant et éventuellement durcir, achever de constituer le revêtement.

Quelle que soit la variante choisie, le revêtement peut être déposé par différentes techniques. Si le revêtement contient dès le départ des  
30 particules, ou de la poudre de  $\text{TiO}_2$  cristallisé anatase « actif », il n'est pas nécessaire que le substrat fibreux soit très chaud, les températures inférieures à  $300^\circ\text{C}$  et même inférieures à  $200^\circ\text{C}$  peuvent suffire, voire une



température ambiante, donc des températures que l'on trouve sur les lignes de production des matériaux fibreux minéraux les plus communs, des températures en outre compatibles avec les encollages/ensimages de ces matériaux généralement organiques au moins pour partie. Si par  
5 contre, il faut générer le  $\text{TiO}_2$  anatase « in-situ », il est nécessaire d'envisager des températures de l'ordre de  $400^\circ\text{C}$ , plutôt avec des matériaux fibreux dépourvus de liant au sens général du terme et en reprise, par exemple par un procédé de type sol-gel.

Concrètement, on peut choisir d'imprégner à coeur le matériau  
10 fibreux et utiliser une technique de type « trempé » où l'on immerge au moins partiellement le matériau fibreux dans un bain contenant le revêtement en phase liquide. On peut choisir aussi une enduction, une pulvérisation adaptée à un traitement superficiel. Le dépôt peut s'effectuer également dans un fluide non liquide au sens usuel du terme, par  
15 exemple dans un fluide hypercritique.

L'invention a également pour objet l'application de ces substrats traités à des matériaux d'isolation thermique/phonique ou de parement, à fonction anti-salissure, fongicide, anti-bactérie, anti-odeur, à des filtres pour liquide ou gaz de type papetier, ou de type feutre, coquille.

20 D'autres détails et caractéristiques avantageuses de l'invention ressortent de la description ci-après d'exemples de réalisation non limitatifs à l'aide de la figure suivante :

□ **figure 1** : un cliché obtenu par microscopie à balayage électronique (MEB) de la surface d'un matériau fibreux traité selon  
25 l'invention.

Tous les exemples suivant concernent le dépôt d'un revêtement dont les éléments « actifs » photocatalytiques sont en  $\text{TiO}_2$  cristallisé anatase. (Il va de soi que, comme évoqué précédemment, l'invention s'applique de la même façon à des éléments « actifs » semi-conducteurs à propriétés  
30 photocatalytiques similaires ou  $\text{TiO}_2$  anatase, et pouvant se présenter sous la même forme, notamment l'oxyde de zinc, l'oxyde d'étain et l'oxyde de tungstène).

### EXEMPLE 1

Un feutre aiguilleté (dimensions 210 x 297 x 5 mm<sup>3</sup>) composé de fibres de verre de type isolation obtenues par centrifugation interne sans liant et de densité 55 kg/m<sup>3</sup> a été pulvérisé avec une solution aqueuse de  
5 TiO<sub>2</sub> sur toute son épaisseur, vendue sous la dénomination commerciale « TOSol » par Saga Céramics.

Cette solution comporte une dispersion de particules de TiO<sub>2</sub> cristallisé sous forme anatase, vraisemblablement constituée d'agglomérats de cristallites, ces agglomérats ayant une taille moyenne de  
10 l'ordre de 20 à 80 nm. Ces particules sont donc les éléments « actifs » en termes de photocatalyse. La solution comporte également un précurseur de TiO<sub>2</sub> organo-métallique qui va se décomposer en TiO<sub>2</sub> majoritairement amorphe par traitement thermique et qui va jouer le rôle de promoteur d'adhérence.

15 Le revêtement obtenu a été cuit à 200°C pendant 2 heures et comporte des nanocristaux d'anatase dans une matrice de TiO<sub>2</sub> amorphe. La couleur jaune du filtre ainsi fabriqué témoigne de la présence de composés organiques provenant de la solution de précurseur. Après 2 heures d'exposition aux ultraviolets A sous une dose de 4 W/m<sup>2</sup>, la  
20 couleur jaune a complètement disparu, ce qui montre une dégradation totale des polluants organiques résiduels.

### EXEMPLE 2

De la fibre de verre de type isolation obtenue par centrifugation interne sans liant a été transformée par voie papetière dans de l'eau pure.  
25 Le papier obtenu circulaire de diamètre 100 mm et de grammage 150 g/m<sup>2</sup>, a ensuite été imprégné sur toute son épaisseur en le trempant dans une dispersion alcoolique contenant en volume 5% d'eau, 1% de tétraéthoxysilane (le promoteur d'adhérence) et 1% de particules de TiO<sub>2</sub> cristallisé anatase de 30 nm de diamètre moyen (les éléments « actifs »). Le  
30 papier a été séché à l'air libre puis cuit en étuve à 450°C pendant 30 minutes. Ce filtre a ensuite été placé sur un orifice d'entrée d'une hotte d'aspiration. Un filtre témoin sans TiO<sub>2</sub> anatase a été placé sur l'orifice

voisin. Une lampe à ultraviolets A éclaire ces filtres à une dose de  $4 \text{ W/m}^2$ . Après 15 jours de fonctionnement de la hotte, le filtre traité était toujours blanc alors que le filtre non traité était encrassé.

### EXEMPLE 3

- 5 Une composition d'encollage de laine de verre de type isolation obtenue par centrifugation interne a été fabriquée en mélangeant :
- ⇒ 55 g de résine obtenue par condensation de phénol et de formaldéhyde dans un rapport molaire initial formaldéhyde/phénol d'environ 3,2/1, condensation opérée de façon conventionnelle avec un catalyseur sous
  - 10 forme de soude à 5,5% en poids par rapport au phénol,
  - ⇒ 45 g d'urée,
  - ⇒ 3 g d'aminopropyltriméthoxysilane,
  - ⇒ 0.3 g de sulfate d'ammonium,
  - ⇒ 6 g d'ammoniaque à 30% volumique,
  - 15 ⇒ 1200 g d'une dispersion de particules de  $\text{TiO}_2$  cristallisé anatase à 25% en poids dans l'eau,
  - ⇒ 34 litres d'eau

Les particules de  $\text{TiO}_2$  sont d'un diamètre moyen d'environ 45 nm. Le promoteur d'adhérence de celles-ci peut être considéré comme

20 l'ensemble des autres composants de l'encollage, et tout particulièrement le silane.

Cette composition a été pulvérisée par la couronne d'encollage pendant un fibrage de la laine de verre sous les assiettes de centrifugation. Le feutre obtenu a ensuite été passé sur ligne dans une

25 étuve à  $180^\circ\text{C}$  pendant 2 minutes. Le feutre a un grammage de  $560 \text{ g/m}^2$ , une perte au feu de 1,4% (mesure connue de l'homme de l'art, exprimée en poids, en chauffant le feutre à une température suffisante pour éliminer tous les composés organiques). Un morceau de  $1 \times 20 \times 40 \text{ mm}^3$  a

30 été prélevé et mis dans une cuve avec 20 g d'une solution aqueuse à 1 g/l d'éthanol et 15 mg/l d'eau oxygénée. La solution a été éclairée par une lampe à mercure produisant  $4 \text{ W/m}^2$  d'ultraviolets et la concentration en eau oxygénée a été suivie par colorimétrie. On observe une oxydation de

l'éthanol par l'eau oxygénée, catalysée par le  $\text{TiO}_2$  anatase irradié aux ultraviolets.

L'activité photocatalytique du feutre a été évaluée en mesurant le poids d'eau oxygénée  $\text{H}_2\text{O}_2$  en milligrammes qui disparaît par gramme de fibre dans la solution et par heure. Le résultat a été de 4,4 mg  $\text{H}_2\text{O}_2$ /g.fibre/heure.

#### EXEMPLE 4

On a ajouté 280 g de glycidoxypropyltriméthoxysilane a une composition d'encollage similaire à l'exemple 3 (autre silane se combinant au précédent pour jouer le rôle de promoteur d'adhérence). Le feutre obtenu par fibrage et encollage avec cette solution a été étuvé à  $180^\circ\text{C}$  pendant 2 minutes. Le feutre a un grammage de  $1 \text{ kg/m}^2$ , une perte au feu de 1,4%. La mesure de l'activité photocatalytique, opérée comme à l'exemple 3, a donné une valeur de 3 mg  $\text{H}_2\text{O}_2$ /g.fibre/heure.

Les figures 1, 2 et 3 montrent, à trois échelles différentes, une fibre recouverte du revêtement photocatalytique. La figure 1 montre plus particulièrement une fibre à la surface de laquelle on distingue bien un gainage de particules de  $\text{TiO}_2$ , deux agrandissements successifs étant montrés aux figures 2 et 3.

En conclusion, on constate que le revêtement de l'invention présente une activité photocatalytique prouvée sur fibres quelles que soient les variantes de réalisation :

L'exemple 1 illustre un dépôt « en reprise », hors ligne de production de laine minérale, utilisant des particules de  $\text{TiO}_2$  « pré-cristallisées » et un promoteur d'adhérence minéral fabriqué in-situ sur un substrat fibreux de type feutre.

L'exemple 2 illustre également un dépôt « en reprise » sur un substrat fibreux de type papier, avec des particules de  $\text{TiO}_2$  pré-cristallisées et un promoteur d'adhérence silicié.

Enfin, les exemples 3 et 4 illustrent un dépôt en ligne, à chaud sous les organes de fibrage, qui va permettre un traitement dans l'épaisseur du matériau fibreux, avec des particules de  $\text{TiO}_2$  « pré-cristallisées » et des

promoteurs d'adhérence de la famille des silanes associés aux composants d'un encollage standard, en phase aqueuse.

## REVENDECATIONS

1. Substrat comprenant un matériau fibreux et muni sur au moins une partie de sa surface et/ou dans son épaisseur d'un revêtement à propriétés photocatalytiques comprenant un matériau semi-conducteur à propriétés photocatalytiques du type oxyde ou sulfure, notamment de l'oxyde de titane au moins partiellement cristallisé sous forme anatase ledit matériau étant associé à un promoteur d'adhérence audit matériau fibreux.

2. Substrat selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le matériau semi-conducteur du type oxyde de titane est introduit dans le revêtement sous forme de particules en suspension colloïdale ou sous forme de poudre.

3. Substrat selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'oxyde de titane provient de la décomposition thermique de précurseur(s) organo-métallique(s), ou halogénure(s) métallique(s) au sein du revêtement.

4. Substrat selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le promoteur d'adhérence est mono-ou multi-composants, organique, minéral ou hybride organo-minéral.

5. Substrat selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le promoteur d'adhérence comporte un composant silicié, du type silane, silicone, siloxane.

6. Substrat selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le promoteur d'adhérence comporte un ou plusieurs polymères organiques, notamment des polymères acryliques, des polymères fluorés.

7. Substrat selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le promoteur d'adhérence comporte au moins un oxyde métallique du type  $\text{TiO}_2$  ou  $\text{SiO}_2$  provenant de la décomposition thermique de précurseur(s) silicié(s), organo-métallique(s) ou halogénure métallique au sein du revêtement.

8. Substrat selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le promoteur d'adhérence comporte au moins un composant

minéral choisi parmi les phosphates d'aluminium, et les aluminosilicates de potassium ou de calcium.

9. Substrat selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le promoteur d'adhérence fait partie du liant permettant la cohésion du matériau fibreux, notamment du type encollage pour laine minérale ou ensimage pour fils de renforcement.

10. Substrat selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le matériau fibreux minéral comprend de la laine minérale du type isolation et/ou des fils de verre du type renforcement.

11. Substrat selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le matériau fibreux est agencé sous forme de voile, de feutre, de coquille, de papier ou de matériau en vrac.

12. Substrat selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le revêtement à propriétés photocatalytiques gaine au moins une partie des fibres du matériau fibreux sur une épaisseur d'au moins 5 nm, notamment comprise entre 30 et 50 nm.

13. Procédé de fabrication du substrat selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'on** dépose le revêtement à propriétés photocatalytiques en phase liquide sur la ligne de production du matériau fibreux, notamment entre les organes de fibrage du type assiette de centrifugation, organe de fibrage par centrifugation externe, par étirage mécanique, par étirage pneumatique ou à la vapeur, et les organes de réception des fibres, éventuellement avant, avec ou après le dépôt du liant en phase liquide des fibres entre elles, du type composition d'encollage ou d'ensimage.

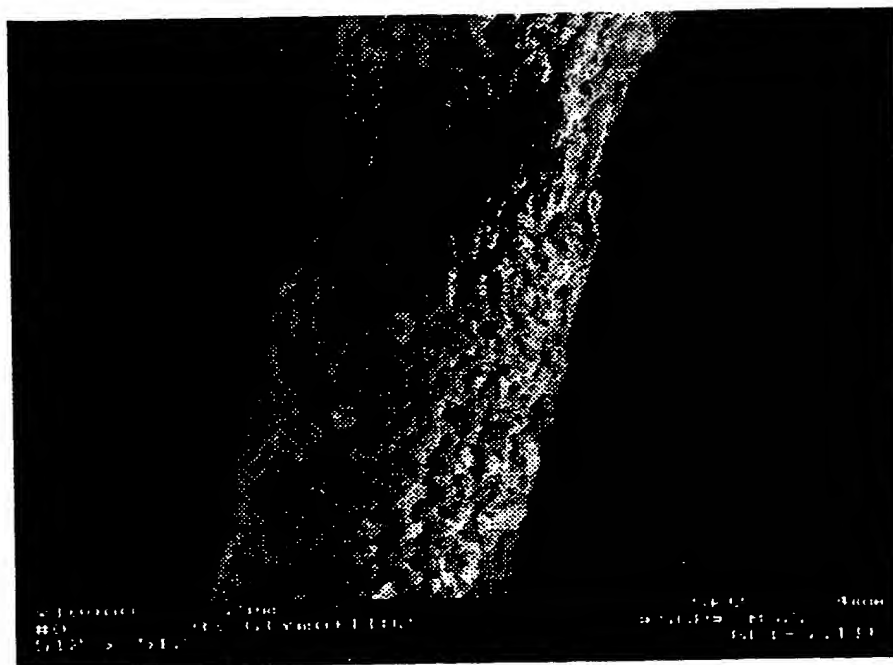
14. Procédé de fabrication du substrat selon l'une des revendications 1 à 12, **caractérisé en ce qu'on** dépose le revêtement à propriétés photocatalytiques en phase liquide sur la ligne de production du matériau fibreux, en aval des organes de réception des fibres issues des organes de fibrage, notamment avant les organes de traitement/conditionnement thermiques éventuels du type étuve.

15. Procédé de fabrication du substrat selon l'une des revendications 1 à 12, **caractérisé en ce qu'on** dépose le revêtement à propriétés photocatalytiques en phase liquide sur le matériau fibreux fini puis on fait subir audit matériau un traitement thermique.

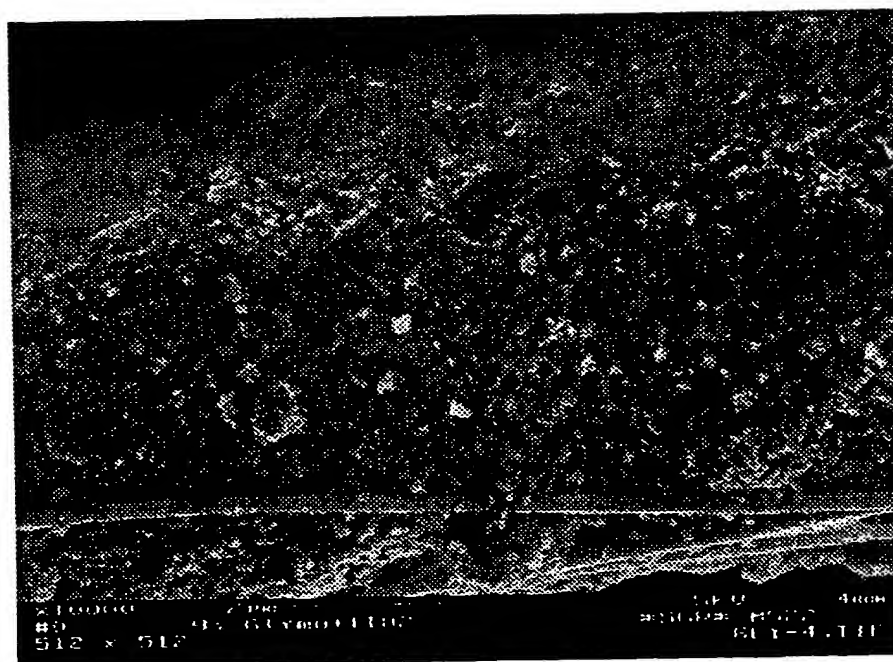
5        16. Procédé selon l'une des revendications 13 à 15, **caractérisé en ce qu'on** dépose le revêtement en phase fluide, notamment liquide, par pulvérisation, enduction, trempé.

10       17. Application du substrat selon l'une des revendications 1 à 12 à des matériaux d'isolation thermique/phonique, anti-salissures, ou à des filtres, épurateurs, diffuseurs pour liquide ou gaz.



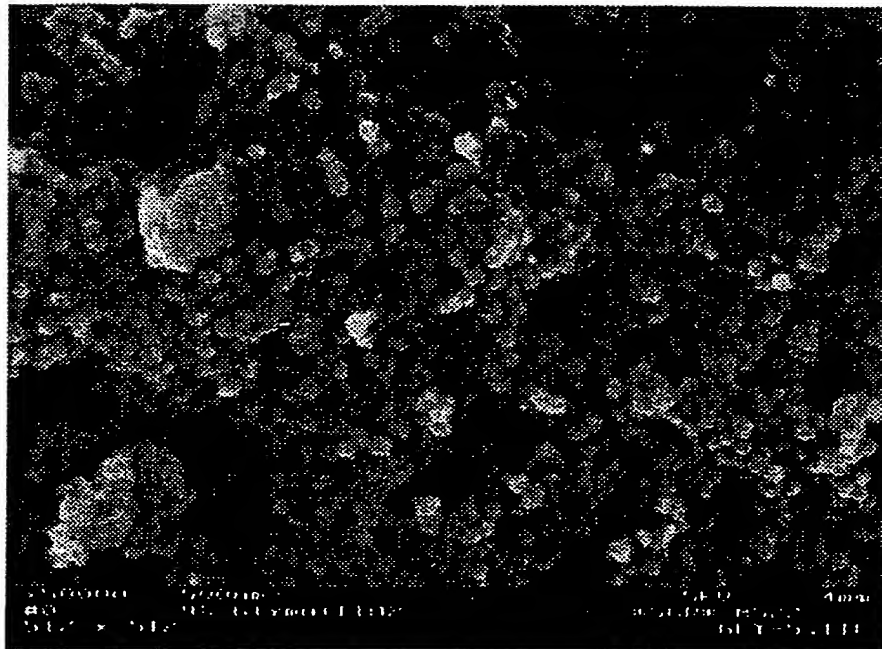


**FIG - 1**



**FIG - 2**

**FIG-3**



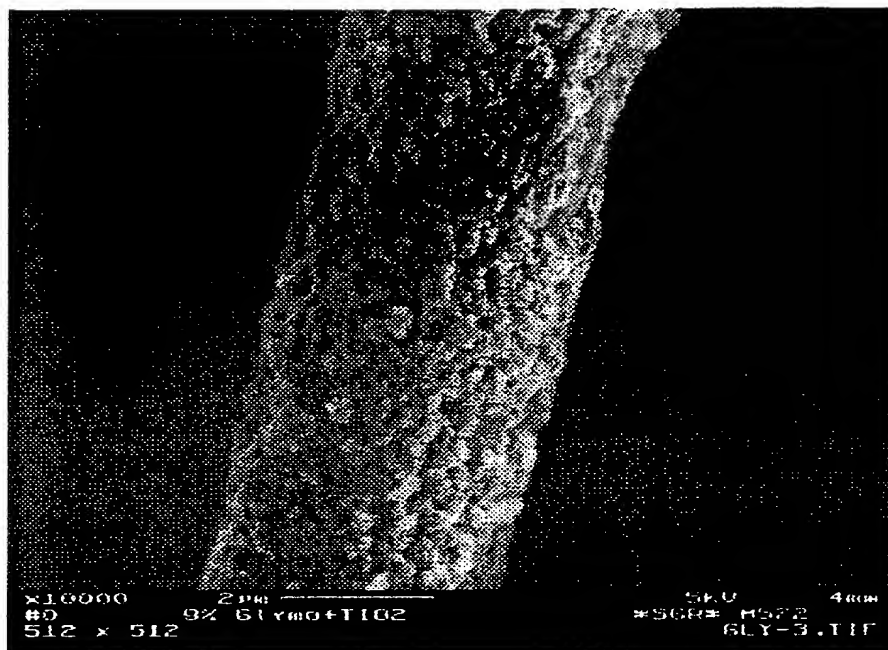


FIG - 1

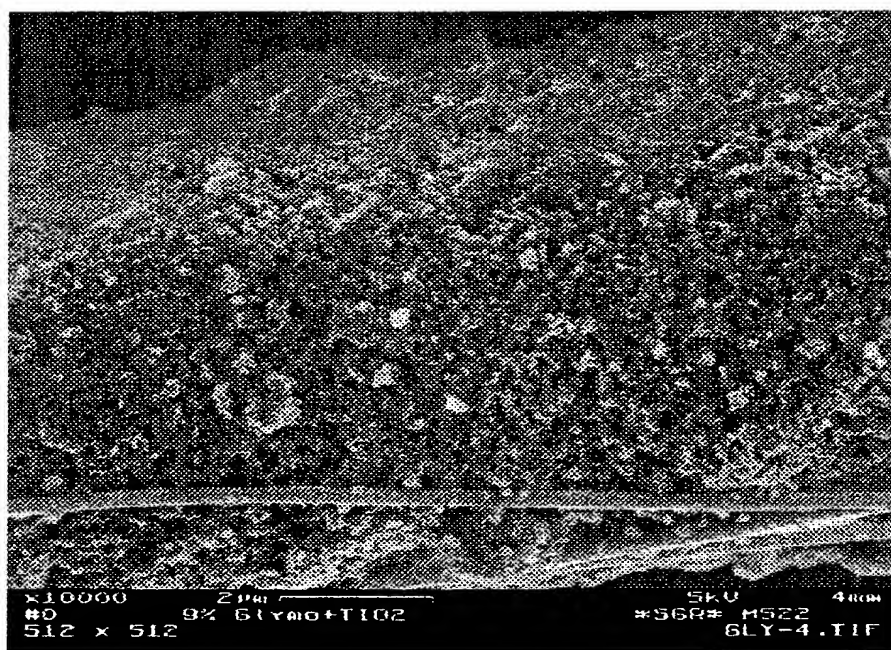


FIG - 2

FIG-3